

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000264913
PUBLICATION DATE : 26-09-00

APPLICATION DATE : 17-03-99
APPLICATION NUMBER : 11072174

APPLICANT : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD;

INVENTOR : KURAMOTO MASAHIKO;

INT.CL. : C08F 4/64 C08F 4/02 C08F 4/70 C08F 10/00

TITLE : CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND PRODUCTION OF OLEFIN POLYMER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst for olefin polymerization capable of preparing in a short time and having high polymerizing activity by utilizing a specific transition metal complex component and a montmorillonite component manifesting a specific absorption property in its infrared spectrum.

SOLUTION: This catalyst comprises (A) a transition metal complex component comprising a transition metal of the fourth to sixth groups of the periodic table or the eighth to tenth groups of the periodic table and (B) a montmorillonite component having an infrared maximum absorption peak intensity ratio of 925-905 cm-1 region to 855-835 cm-1 region of 0.05-0.45, preferably 0.10-0.40 (preferably the montmorillonite treated with an organic silane). A metallocene complex of a metal of the fourth to sixth groups of the periodic table, or a chelate complex bound through a hetero atom with an organic ligand of a transition metal of the fourth to sixth groups of the periodic table or the eighth to tenth groups of the periodic table are preferred as the component (A).

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-264913

(P2000-264913A)

(43)公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 08 F	4/64	C 08 F	4 J 0 1 5
	4/02		4 J 0 2 8
	4/70		4 J 1 0 0
	10/00	10/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 20 頁)

(21)出願番号 特願平11-72174	(71)出願人 出光石油化学株式会社 東京都墨田区横網一丁目6番1号
(22)出願日 平成11年3月17日 (1999.3.17)	(72)発明者 佐藤 治仁 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
	(72)発明者 藤本 正彦 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
	(74)代理人 100081765 弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造法

(57)【要約】

【課題】 触媒の調製を短時間で行うことができ、かつ高い重合活性を有するオレフィン重合用触媒と、生産性よく高品質のオレフィン重合体またはオレフィン低重合体を製造する方法を提供する。

【解決手段】遷移金属錯体成分と、赤外線吸収スペクトルの吸収ピークにおいて、925~905 cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度に対する、855~835 cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度の比が、0.05~0.15であるモンモリロナイト成分からなるオレフィン重合用触媒と、該触媒を用いるオレフィン重合体またはオレフィン低重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 周期律表第4～6族遷移金属または周期律表第8～10族遷移金属からなる遷移金属錯体成分と、赤外線吸収スペクトルの吸収ピークにおいて、925～905cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度に対する、855～835cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度の比が0.05～0.45のモンモリロナイト成分からなるオレフィン重合用触媒。

【請求項2】 遷移金属錯体成分が、周期律表第4～6族遷移金属のメタロセン錯体もしくは有機配位子とヘテロ原子を介して結合するキレート錯体または周期律表第8～10族遷移金属の有機配位子とヘテロ原子を介して結合するキレート錯体である請求項1に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項3】 モンモリロナイト成分が、赤外線吸収スペクトルの吸収ピークにおいて、925～905cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度に対する、855～835cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度の比が0.10～0.40である請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項4】 モンモリロナイト成分が、赤外線吸収スペクトルの吸収ピークにおいて、925～905cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度に対する、855～835cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度の比が、0.05～0.45であるモンモリロナイトを有機シラン化合物と接触処理した有機シラン処理モンモリロナイトである請求項1～3のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項5】 有機シラン化合物が、一般式〔1〕、〔化1〕



〔式〔1〕中、Rは、珪素原子と直接結合する部位の原子が、炭素原子、珪素原子または水素原子である置換基であり、Xは、珪素原子と直接結合する部位の原子が、ハロゲン原子、酸素原子または窒素原子である置換基であり、RおよびXが複数存在するときには、複数のRまたはXは同一でも異なっていてもよい。nは、1～3の整数である。〕で表される有機シラン化合物である請求項4に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項6】 さらに、有機アルミニウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機リチウム化合物および有機亜鉛化合物から選択される触媒成分を添加してなる請求項1～5のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うオレフィン重合体の製造法。

【請求項8】 請求項1～6のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの低重合を行うオレフィン低重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、オレフィン重合用触媒と、その触媒を用いたオレフィン重合体またはオレフィン低重合体の製造法に関する。さらに詳しくは、高活性なオレフィン重合用触媒と、該オレフィン重合用触媒により生産性よく高品質のオレフィン重合体またはオレフィン低重合体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、オレフィン類を触媒の存在下に重合してオレフィン重合体を製造するにあたり、メタロセン化合物およびアルミニノキサンからなる触媒を用いる方法が提案されている（特開昭58-19309号公報、特開平2-167307号公報等）。これらの触媒を用いた重合方法は、チタニウム化合物あるいはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物からなる従来のチグラー・ナッタ触媒を用いる方法と比較して、遷移金属当たりの重合活性が非常に高く、また、分子量分布の狭い重合体が得られることが知られている。

【0003】また、遷移金属化合物、およびアルミニノキサンまたは有機アルミニウム化合物を触媒成分とし、これらをシリカやアルミナ等の無機酸化物に担持させた触媒でオレフィンの重合を行なう方法も提案されている（特開昭61-108610号公報、特開平1-101303号公報等）。しかしながら、上記のこれらの方法において、十分な重合活性を得るためにには、多量のアルミニノキサンを必要とするため、アルミニウム当たりの活性は低く、不経済であるばかりでなく、生成した重合体にアルミニウムが多量に残存するため、重合体から触媒残渣を除去しなければならないという問題があった。

【0004】また、粘土鉱物類を触媒成分として用いる方法も提案されている（特開平5-25214号公報、特開平5-301917号公報、特開平7-33814号公報）が、かかる方法においては、粘土鉱物について、有機アルミニウム、とりわけ高価かつ危険性の高いメチルアルミニノキサン又はトリメチルアルミニウムによる前処理が必須とされており、しかもアルミニウム当たりの活性も十分ではなく、生成物中の触媒残渣の量も多いという欠点があった。さらに、これら粘土鉱物類を触媒成分として用いる方法においては、粘土鉱物を水に懸濁して塩化マグネシウムなどで繰返し処理した後、塩酸処理、洗浄などの操作を長時間かけて行う必要があるという問題があった。

【0005】さらに、エチレンなどを低重合してその低重合体（エチレンオリゴマー）を製造する場合に、ポリエチレンやポリプロピレンなどの高分子化合物を製造する場合と同様な重合触媒、例えばメタロセン化合物とアルモキサンとの組合せからなる触媒を使用する方法（欧洲特許第366212号明細書）が知られている。ところで、この場合においても、高価かつ危険性の高いメチルアルミニノキサンなどを用いる必要があり、しかも触媒

活性が低いという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点からなされたもので、オレフィン重合用触媒を短時間で調製できるとともに、取扱いが不便で保存安定性が悪く危険性の高いメチルアルミニノキサンやトリメチルアルミニウムを多量に用いることなく、かつ重合系全体で使用する有機アルミニウムの量を大幅に低減でき、しかも重合活性の高いオレフィン重合用触媒と、それを用いるオレフィン重合体ならびにオレフィン低重合体の製造法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定の化学構造を有する遷移金属化合物と、赤外線吸収スペクトルにおいて特定の二つの波長領域に現れる吸収ピークの吸収強度比が特定の値を有するモンモリロナイトからなるオレフィン重合用触媒によれば、上記目的を達成し得ることを見出し、これら知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなはち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

(1) 周期律表第1～6族遷移金属または周期律表第8～10族遷移金属からなる遷移金属錯体成分と、赤外線吸収スペクトルの吸収ピークにおいて、925～905 cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度に対する、855～835 cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度の比が、0.05～0.45のモンモリロナイト成分からなるオレフィン重合用触媒。

(2) 遷移金属錯体成分が、周期律表第4～6族遷移金属のメタセン錯体もしくは有機配位子とヘテロ原子を介して結合するキレート錯体または周期律表第8～10族遷移金属の有機配位子とヘテロ原子を介して結合するキレート錯体である前記(1)に記載のオレフィン重合用触媒。

(3) モンモリロナイト成分が、赤外線吸収スペクトルの吸収ピークにおいて、925～905 cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度に対する、855～835 cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度の比が、0.10～0.40である前記(1)または(2)に記載のオレフィン重合用触媒。

(4) モンモリロナイト成分が、赤外線吸収スペクトルの吸収ピークにおいて、925～905 cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度に対する、855～835 cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度の比が、0.05～0.45であるモンモリロナイトを、有機シラン化合物と接触処理した有機シラン処理モンモリロナイトで

ある、前記(1)～(3)のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。

(5) 有機シラン化合物が、一般式〔1〕、

【0009】

【化2】



【0010】〔式〔1〕中、Rは、珪素原子と直接結合する部位の原子が、炭素原子、珪素原子または水素原子である置換基であり、Xは、珪素原子と直接結合する部位の原子が、ハロゲン原子、酸素原子または窒素原子である置換基であり、RおよびXが複数存在するときは、複数のRまたはXは同一でも異なっていてもよい。nは、1～3の整数である。〕で表される有機シラン化合物である前記(4)に記載のオレフィン重合用触媒。

(6) さらに、有機アルミニウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機リチウム化合物および有機亜鉛化合物から選択される触媒成分を添加してなる前記(1)～(5)のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒。

(7) 前記(1)～(6)のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うオレフィン重合体の製造法。

(8) 前記(1)～(6)のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの低重合を行うオレフィン低重合体の製造法。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のオレフィン重合用触媒は、(a) 周期律表第4～6族遷移金属または周期律表第8～10族遷移金属からなる遷移金属錯体成分、

(b) モンモリロナイト成分および、必要に応じて用いる(c) 有機アルミニウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機リチウム化合物および有機亜鉛化合物から選択される触媒成分からなるものである。

【0012】本発明における(a) 遷移金属錯体成分としては、周期律表4～6族遷移金属化合物のメタセン錯体もしくは有機配位子とヘテロ原子を介して結合するキレート錯体または、周期律表第8～10族遷移金属の有機配位子とヘテロ原子を介して結合するキレート錯体からなる遷移金属錯体が特に好適に用いられる。そして、周期律表第4～6族遷移金属錯体としては、活性の面より下記の一般式〔2〕～〔5〕で表されるものが好ましく、また周期律表第8～10族の遷移金属錯体としては、下記の一般式〔6〕および〔7〕で表される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0013】

【化3】

Q^1 (C₅H_{5-a-b}R¹_b) (C₅H_{5-a-c}R²_c) M¹ X_a Y_b [2]

Q^2 (C₅H_{5-a-d}R³_d) Z M¹ X_a Y_b [3]

(C₅H_{5-a}R⁴_a) M¹ X_a Y_b [4]

M¹ W_r [5]

L¹ L² M² X_a Y_b [6]

L¹ L² L³ M² X_a Y_b [7]

【0014】〔式中、Q¹ は、二つの共役五員環配位子 (C₅H_{5-a-b}R¹_b) 及び (C₅H_{5-a-c}R²_c) を架橋する結合性基を示し、Q² は、共役五員環配位子 (C₅H_{5-a-d}R³_d) と Z 基を架橋する結合性基を示す。R¹、R² 及び R⁴ は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基または硼素含有炭化水素基を示し、a は 0、1 または 2 である。b、c 及び d は、a=0 のときはそれぞれ 0~5 の整数、a=1 のときはそれぞれ 0~4 の整数、a=2 のときはそれぞれ 0~3 の整数を示す。(p+q) は (M¹ の価数-2) であり、r は M¹ の価数を示す。M¹ は周期律表第4~6 族の遷移金属、M² は周期律表第8~10 族の遷移金属を示し、(u+v) は M² の価数を示す。また、L¹、L²、L³ は、それぞれ配位結合性の配位子を表し、X、Y、Z は、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表し、W は共有結合性の配位子を表している。なお、L¹、L²、L³ 及び W は、それぞれ互いに結合して環構造を形成していくてもよい。〕この Q¹ 及び Q² の具体例としては、(1) メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基などの炭素数 1~4 のアルキレン基、シクロアルキレン基またはその側鎖低級アルキルもしくはフェニル置換体、(2) シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基などのシリレン基、オリゴシリレン基またはその側鎖低級アルキルもしくはフェニル置換体、(3) (CH₃)₂Ge 基、(C₆H₅)₂Ge 基、(CH₃)₂P 基、(C₆H₅)₂P 基、(C₄H₉)N 基、(C₆H₅)N 基、(CH₃)B 基、(C₄H₉)B 基、(C₆H₅)B 基、(C₆H₅)Al 基、(CH₃O)Al 基などのゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基〔低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基(好ましくは低級アルコキシ基)など〕などが挙げられる。これらの中では、活性の面よりアルキレン基およびシリレン基が好ましい。

【0015】また、(C₅H_{5-a-b}R¹_b)、(C₅H_{5-a-c}R²_c)、(C₅H_{5-a-d}R³_d) 及び (C₅H_{5-e}R⁴_e) は共役五員環配位子であり、R¹、R²、R³ 及び R⁴ は、それぞれ炭化水素基、ハロゲ

ン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基または硼素含有炭化水素基を示し、a は 0、1 または 2 である。b、c 及び d は、a=0 のときはそれぞれ 0~5 の整数、a=1 のときはそれぞれ 0~4 の整数、a=2 のときはそれぞれ 0~3 の整数を示す。ここで、炭化水素基としては、炭素数 1~20 のものが好ましく、特に炭素数 1~12 のものが好ましい。この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合してもよく、また、これが複数個存在する場合には、その 2 個が互いに結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環構造を形成していくてもよい。

【0016】すなわち、該共役五員環配位子の代表例は、置換または非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基である。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素およびフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数 1~12 のものが好ましく挙げられる。珪素含有炭化水素基としては、例えば -Si(R⁵)(R⁶)(R⁷) [ただし、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は、炭素数 1~24 の炭化水素基] などが挙げられる。また、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基及び硼素含有炭化水素基としては、それぞれ P-(R⁸)(R⁹)、-N(R⁸)(R⁹) 及び -B(R⁸)(R⁹) [ただし、R⁸ 及び R⁹ は炭素数 1~18 の炭化水素基] などが挙げられる。ここで、R¹、R²、R³ 及び R⁴ がそれぞれ複数ある場合には、複数の R¹、複数の R²、複数の R³ 及び複数の R⁴ は、それぞれにおいて同一であっても異なっていてよい。また、一般式 [2] において、共役五員環配位子 (C₅H_{5-a-b}R¹_b) 及び (C₅H_{5-a-c}R²_c) は、同一であっても異なっていてよい。

【0017】一方、M¹ は周期律表 4~6 族の遷移金属元素を示し、具体例としてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、モリブデン、タンゲステンなどを挙げることができるが、これらの中で活性の面よりチタニウム、ジルコニウム及びハフニウムが好ましい。Z は共有結合性の配位子であり、具体的にはハロゲン原子、酸素 (-O-)、硫黄 (-S-)、炭素数 1~20、好ましくは 1~10 のアルコキシ基、炭素数 1~20、好ましくは 1~12 のチオアルコキシ基、炭素数 1~40、好ましくは 1~18 の窒素含有炭化水素基、炭素数 1~40、好ましくは 1~18 のリン

含有炭化水素基を示す。

【0018】また、XおよびYは、それぞれ共有結合性の配位子または結合性の配位子であり、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基など）または炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基など）、炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物（例えば、B(C₆H₅)₄、BF₄⁻）を示す。これらの中では、ハロゲン原子および炭化水素基が好ましい。これらX¹およびY¹は、たがいに同一であっても異なっていてもよい。また、W¹は共有結合性の配位子であり、具体的には、ハロゲン原子、ヒドロカルビルアミノ基あるいはヒドロカルビルオキシ基であり、好ましくはアルコキシ基である。さらに、W¹は環構造を形成していくてもよい。

【0019】つぎに、前記一般式〔2〕、〔3〕および〔4〕で表される遷移金属化合物の具体例としては、以下の化合物を挙げることができる。たとえば、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（トリメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（インデニル）チタニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）チタニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムクロロヒドリド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルチタニウムクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）エチルチタニウムクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）フェニルチタニウムクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルチタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジフェニルチタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジネオペンチルチタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジヒドロジルチタニウム、（シクロペンタジエニル）（インデニル）ジルチタニウムジクロリド、（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルチタニウムジクロリドなどの架橋する結合基を有することなく、共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物が挙げられる。

【0020】また、メチレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、メチレンビス（インデニル）チタニウムクロロヒドリド、エチレンビス（インデニル）メチルチタニウムクロリド、エチレンビス（インデニル）メトキシクロロチタニウム、エチレンビス（インデニル）チタニウムジエトキシド、エチレンビス（インデニル）ジメチルチタニウム、エチレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチルインデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2, 4-ジメチルインデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチル-4-トリメチルシリルインデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）（3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、エチレン（2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロインデニル）チタニウムジクロリド、エチレン（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）（3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、エチレン（2-メチル-4-ヒドロシクロペンタジエニル）（3', 5'-メチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、エチレン（2, 3, 5-トリメチルシクペンタジエニル）（2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、イソプロピリデンビス（2-メチルインデニル）チタニウムジクロリド、イソプロピリデンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、イソプロピリデンビス（2, 4-ジメチルインデニル）チタニウムジクロリド、イソプロピリデン（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）（3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、イソプロピリデン（2-メチル-4-ヒドロシクロペンタジエニル）（3', 5'-メチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3,

リド、エチレンビス(2,4-ジメチル-5,6,7-トリヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3',5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2-メチル-4-テープチルシクロペンタジエニル)(3'-テープチル-5'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2,3,5-トリメチルシクペンタジエニル)(2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(2,4-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3'5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(2-メチル-4-テープチルシクロペンタジエニル)(3'-テープチル-5'-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、メチレン(シクロペンタジエニル)(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、メチレン(シクロペンタジエニル)(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、メチレン(シクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(2-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(シクロペンタジエニル)(3,5-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン(2,5-ジエチル

ル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペントジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペントジエニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペントジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペントジエニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (テトラメチルシクロペントジエニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (シクロペントジエニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレン (3-メチルシクロペントジエニル) (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペントジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペントジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペントジエニル) (トリメチルシクロペントジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペントジエニル) (テトラメチルシクロペントジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペントジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペントジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペントジエニル) (トリエチルシクロペントジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペントジエニル) (テトラエチルシクロペントジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペントジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペントジエニル) (2, 7-ジエチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペントジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-メチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジエチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジエチルシリレン (2-メチルシクロペントジエニル) (2', 7'-ジエチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペントジエニル) (2', 7'-ジエチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペントジエニル) (2', 7'-ジエチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシリレン)

エニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-7-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジエチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (2', 7' -ジ-7-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (2', 7' -ジ-7-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-7-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5' -ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, フェニルメチ

フニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジーセーブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ハフニウムジクロリドなどのシリレン基架橋共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物が挙げられる。

【0022】そして、ジメチルゲルミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルゲルミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, メチルアルミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルホスフィレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, エチルボレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルアミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルゲルミレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルゲルミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド, メチルアルミレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルホスフィレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, エチルボレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルアミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルゲルミレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルゲルミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, メチルアルミレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, フェニルホスフィレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, エチルボレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, フェニルアミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリドなどのゲルマニウム, アルミニウム, 硼素, リンまたは窒素を含む炭化水素基で架橋された共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物が挙げられる。

【0023】また、ペンタメチルシクロペンタジエニルビス (フェニル) アミノチタニウムジクロリド, インデニルビス (フェニル) アミノチタニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルビス (トリメ

チルシリル) アミノチタニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシチタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) テーブチルアミノチタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノチタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) デシルアミノチタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) 「ビス (トリメチルシリル) アミノ」チタニウムジクロリド, ジメチルゲルミレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノチタニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド, ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルビス (フェニル) アミノジルコニウムジクロリド, インデニルビス (フェニル) アミノジルコニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルビス (トリメチルシリル) アミノジルコニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) テーブチルアミノジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) デシルアミノジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) 「ビス (トリメチルシリル) アミノ」ジルコニウムジクロリド, ジメチルゲルミレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノジルコニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリメトキシド, ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルビス (フェニル) アミノハフニウムジクロリド, インデニルビス (フェニル) アミノハフニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルビス (トリメチルシリル) アミノハフニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) テーブチルアミノハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) デシルアミノハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) 「ビス (トリメチルシリル) アミノ」ハフニウムジクロリド, ジメチルゲルミレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノハフニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムトリクロリドなどの共役五員環配位子を1個有する遷移金属化合物を挙げることができる。

【0024】さらに、(1, 1'-ジメチルシリレン)

(シクロペンタジエニル)ジメチルハフニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルハフニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス(シクロペンタジエニル)ビス(トリメチルシリル)ハフニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス(シクロペンタジエニル)ビス(トリメチルシリルメチル)ハフニウム, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) -ビス(インデニル)ハフニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -エチレン) -ビス(インデニル)ハフニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス(インデニル)ハフニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -シクロヘキシリデン) -ビス(インデニル)ハフニウムジクロリドなどの配位子同士が二重架橋された共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物を挙げることができる。

【0025】このほか、上記の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、メチル基、フェニル基、ベンジル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基などに置き換えた化合物を挙げることができる。これらのうち、共役五員環配位子を1個有する遷移金属化合物が、スチレン系重合体の製造において、特に好ましく用いられる。

【0026】つぎに、一般式〔5〕で表される遷移金属化合物の具体例としては、テトラ-*n*-ブトキシチタニウム、テトラ-*i*-プロポキシチタニウム、テトラフェノキシチタニウム、テトラクレゾキシチタニウム、テトラクロロチタニウム、テトラキス(ジエチルアミノ)チタニウム、テトラブロモチタニウム、及びチタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた化合物などを挙げることができる。これらの遷移金属化合物の中では、アルコキシチタニウム化合物、アルコキシジルコニウム化合物及びアルコキシハフニウム化合物が好ましい。

【0027】さらに、一般式〔6〕および〔7〕で表される遷移金属化合物において、 M^2 は、周期律表第8～10族の遷移金属を示すが、具体的には、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金などが挙げられる。これらのうち、ニッケル、パラジウム、鉄が特に好ましい。また、 L^1 、 L^2 、 L^3 は、それぞれ配位結合性の配位子を表わし、X、Yはそれぞれ共有結合性またはイオン結合性の配位子を表している。そして、(u+v)は、 M^2 の値数を示している。

【0028】ここで、X、Yについては、前述したように、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、イミノ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含

有炭化水素基〔例えば、ジフェニルホスフィン基など〕または炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基〔例えば、トリメチルシリル基など〕、炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物〔例えば、B(C₆H₅)₄、BF₄⁻〕を示す。これらの中では、ハロゲン原子および炭化水素基が好ましい。このXおよびYは、たがいに同一であっても異なっていてもよい。

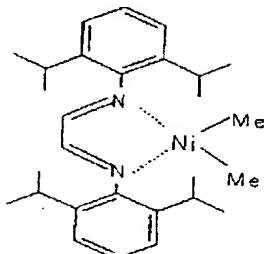
【0029】さらに、 L^1 、 L^2 の具体例としては、トリフェニルホスフィン；アセトニトリル；ベンゾニトリル；1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン；1, 3-ビスジフェニルホスフィノプロパン；1, 1'-ビスジフェニルホスフィノフェロセン；シクロオクタジエン；ピリジン；キノリン；N-メチルピロール；ビストリメチルシリルアミノビストリメチルシリルイミノホスホランなどを挙げることができる。なお、上記 L^1 、 L^2 、 L^3 、X および Y は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0030】この一般式〔6〕および〔7〕で表される遷移金属化合物の具体例としては、ジプロモビストリフェニルホスフィンニッケル、ジクロロビストリフェニルホスフィンニッケル、ジプロモジアセトニトリルニッケル、ジプロモジベンゾニトリルニッケル、ジプロモ(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケル、ジプロモ(1, 3-ビスジフェニルホスフィノプロパン)ニッケル、ジプロモ(1, 1'-ージフェニルビスホスフィノフェロセン)ニッケル、ジメチルビストリフェニルホスフィンニッケル、ジメチル(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケル、メチル(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケルテトラフルオロボレート、(2-ジフェニルホスフィノ-1-フェニルエチレンオキシ)フェニルビリジンニッケル、ジクロロビストリフェニルホスフィンパラジウム、ジクロ

ロジベンゾニトリルバラジウム、ジクロロジアセトニトリルバラジウム、ジクロロ(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)バラジウム、ビストリフェニルホスフィンバラジウムビステトラフルオロボレート、ビス(2, 2'-ビビリジン)メチル鉄テトラフルオロボレートエーテラートおよび下記一般式〔8〕で表される化合物などが挙げられる。

[0031]

〔化4〕



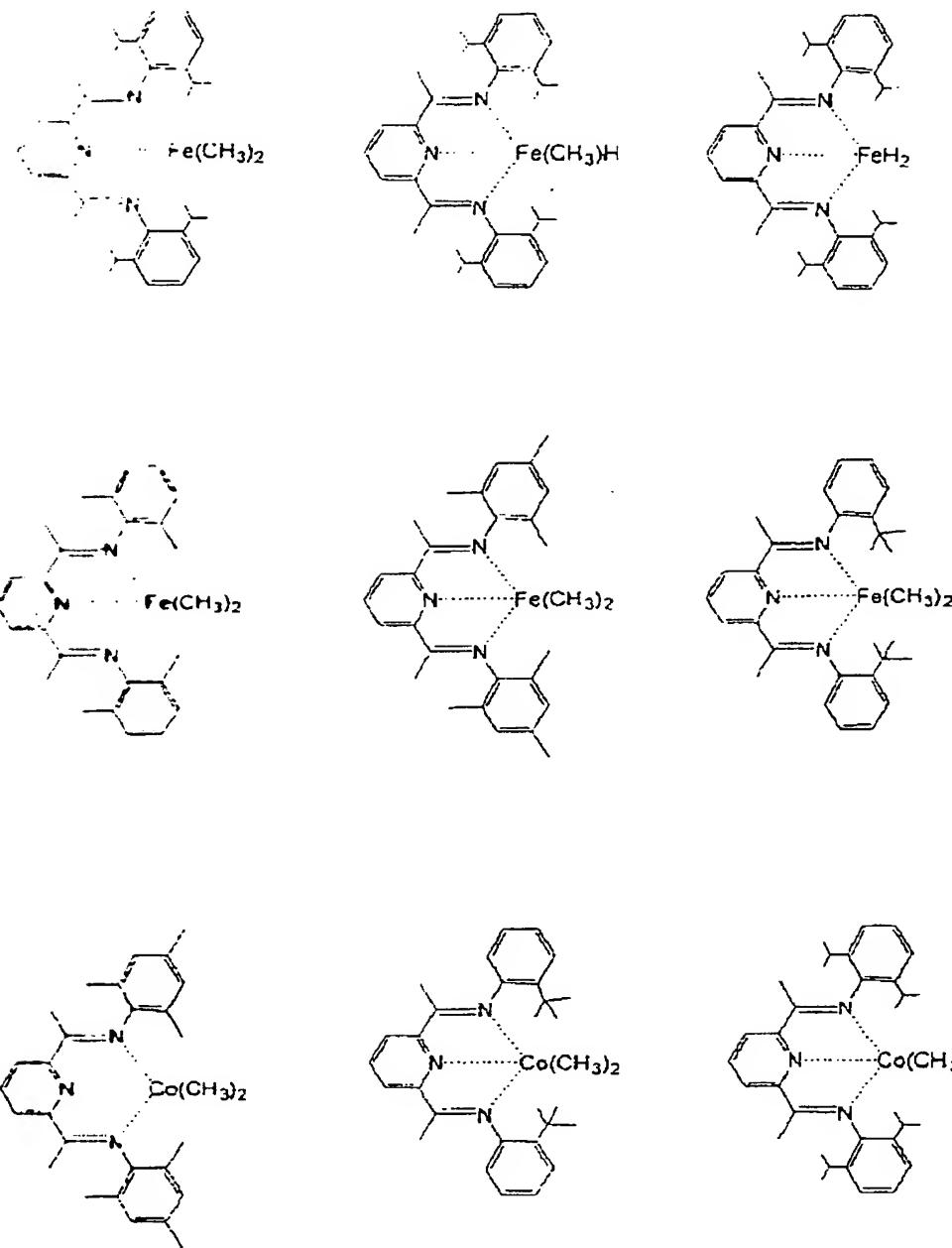
[8]

【0032】〔式中、Meは、メチル基を示す。〕これらの中でも、メチル(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケルテトラフルオロポレートやビストリフェニルホスフィンパラジウムビステトラフルオロポレート、ビス(2, 2'-ビピリジン)メチル鉄テトラフルオロポレートエーテラートのようなカチオン型錯体や、上記式で表される化合物が好ましく用いられる。

【0033】また、一般式(7)で表される遷移金属錯体の具体例としては、例えば、Chem. Commun. (1998), p849~p850およびJ. Am. Chem. Soc. (1998), p120, 4049~4050, 7143~7144に記載の下記に示す化合物を用いることができる。

[0034]

〔化5〕



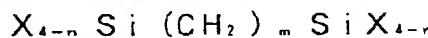
【0035】本発明の触媒においては、上記(a)成分の遷移金属化合物は、1種用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。つぎに、前記(b)成分のモンモリロナイトとしては、その赤外線吸収スペクトルの吸収ピークにおいて、少なくとも925～905cm⁻¹と、855～835cm⁻¹の領域に吸収ピークを有し、かつ、925～905cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度に対する、855～835cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度の比が、0.05～0.45であるもの、さらに好ましくはこの比の値が0.10～0.40であるものを使用する。これら925～905cm⁻¹と、855～835cm⁻¹の領域の2つの吸収ピークは、いずれもモンモリロナイトに特有のOH変角振動に由来するものであるが、これらの吸収強度の比は、

それぞれの粘土の構成成分の種類やその含有割合などによって種々の値を有している。本発明の触媒の(b)成分として用いるモンモリロナイトは、925～905cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度に対する、855～835cm⁻¹の領域の最大ピークが持つ吸収強度の比が、0.05～0.45であるものを用いるのであるが、この吸収強度の比の値が0.05未満であるものはオレフィンの重合活性が充分でなく、また、この吸収強度の比の値が0.45を超えるものでもオレフィンの重合活性が低下することから好ましくない。

【0036】そして、この(b)成分のモンモリロナイトは、触媒成分として使用するに際して、有機シラン化合物により接触処理したものを使用することによって、触媒活性を向上させることができる。この有機シラン化

合物による接触処理に際しては、予め、原料モンモリロナイト中の不純物除去や、構造及び機能の調整のために、化学処理を施してもよい。この化学処理においては、表面に付着している不純物を除去することのほか、モンモリロナイトの結晶構造に好ましい影響を与えることができる。このような化学処理は、具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などによることができる。

【0037】有機シラン化合物としては、前記一般式〔1〕で表される有機シラン化合物が特に好適に用いられる。この一般式〔1〕における置換基Rとしては、ア



[9]

【0040】〔式〔9〕中、mは1～10、nは1、2または3を表す。〕で表されるビスシリル体や、多核のポリシロキサン、ポリシラザンなどの形態であってもよい。これら一般式〔1〕で表される有機シラン化合物の具体的な化合物としては、例えば、トリメチルシリルクロリド、トリエチルシリルクロリド、トリイソプロピルシリルクロリド、七-ブチルジメチルシリルクロリド、七-ブチルジフェニルシリルクロリド、フェネチルジメチルシリルクロリド等のトリアルキルシリルクロリド類、ジメチルシリルジクロリド、ジエチルシリルジクロリド、ジイソプロピルシリルジクロリド、ジ-n-ヘキシリルシリルジクロリド、ジシクロヘキシルシリルジクロリド、ドコシルメチルシリルジクロリド、ビス(フェネチル)シリルジクロリド、メチルフェネチルシリルジクロリド、ジフェニルシリルジクロリド、ジメシチルシリルジクロリド、ジトリルシリルジクロリド等のジアルキルシリルジクロリド類が挙げられる。

【0041】また、上記化合物におけるクロリドの部分を他のハロゲン元素で置き換えたハライド類、ビス(トリメチルシリル)アミド、ビス(トリエチルシリル)アミド、ビス(トライソプロピルシリル)アミド、ビス(ジメチルエチルシリル)アミド、ビス(ジエチルメチルシリル)アミド、ビス(ジメチルフェニルシリル)アミド、ビス(ジメチルトリル)アミド、ビス(ジメチルメシチル)アミド等のジシラザン類、トリメチルシリルヒドロキシド、トリエチルシリルヒドロキシド、トライソプロピルシリルヒドロキシド、*tert*-ブチルジメチルシリルヒドロキシド、フェネチルジメチルシリルヒドロキシド等のトリアルキルシリルヒドロキシド類、パーアルキルポリシロキシポリオールの慣用名で称せられるポリシラノール類、ビス(メチルジクロロシリル)メタン、1, 2-ビス(メチルジクロロシリル)エタン、ビス(メチルジクロロシリル)オクタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン等のビスシリル類、ジメチルクロロシラン、(N, N-ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ジイソブチルクロロシラン等のヒドリドを有するシラン類が挙げられる。これら有機シラン化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いて

ルキル基、フェニル基、シリル基、ヒドリド基があり、これらの中でも好ましいのは、アルキル基である。また、置換基Xとしては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミド基などがあるが、好ましいのはハロゲン原子であり、さらに好ましいのは塩素原子である。

【0038】さらに、前記一般式〔1〕で表される有機シラン化合物は、下記一般式〔9〕

【0039】

【化6】



[9]

もよい。

【0042】これら有機シラン化合物を用いてモンモリロナイトと接触処理することにより、有機シラン化合物処理モンモリロナイトを調製するには、まず、モンモリロナイトを水に加えて、モンモリロナイトのコロイド水溶液を調製する。つぎに、このようにして調製したモンモリロナイトのコロイド水溶液に、上記有機シラン化合物を添加し、加熱攪拌することにより、モンモリロナイトのシラン化合物による処理を行う。この処理を行う際の温度は、常温～200℃において行うことができるが、その調製が容易な条件として100℃近傍の温度で処理するのが好ましい。そして、この処理時間は、使用するモンモリロナイトの種類や処理温度により一律ではないが、0.5～24時間とすればよい。

【0043】そして、このモンモリロナイトの接触処理に用いる有機シラン化合物の使用割合は、モンモリロナイトの重量1kgあたり、有機シラン化合物の珪素原子のモル数において0.001~1000、好ましくは0.01~100である。この有機シラン化合物のモル数が0.001以下であると触媒の重合活性が低く、1000を超えると再び活性が低下することがあるからである。

【0044】このようにして、モンモリロナイトのコロイド水溶液を有機シラン化合物によって処理すると、モンモリロナイトのコロイド水溶液はモンモリロナイトのスラリーに変化する。このモンモリロナイトのスラリーには、再度、水を加えて洗浄し、フィルターで戻過し、乾燥することにより固体として得ることができる。ここで得られる有機シラン処理モンモリロナイトにおいても、前記赤外線吸収スペクトルにおける吸収ピークの吸収強度比は、該処理前と同様である。

【0045】つぎに、本発明の触媒の(c)成分の有機アルミニウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機リチウム化合物および有機亜鉛化合物から選択される有機金属化合物成分としては様々な化合物を用いることができる。この有機アルミニウム化合物としては、一般式

(10)

【化7】

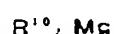


【0047】式(10)中、 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ炭素数1～8の基を有し、Xは水素原子またはハロゲン原子を有する。また、mは $0 < m \leq 3$ 、であり、nは $0 \leq n \leq 3$ である。ここで表わされるアルキル基含有アルミニウム化合物を用いることができる。この一般式(1.0)は、 R^{10} が表わす炭素数1～8のアルキル基の中には、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、mの値は、好ましくは2または3であり、最も好ましいのは3である。また、同式におけるnの値は、好ましくは0または1である。

【0048】また、上記有機マグネシウム化合物としては、一般式(1.1)

【0049】

【化8】



[1.1]

【0050】式(1.1)中、 R^{10} は前記式(1.0)における R^{10} と同じ意味を有する。ここで表わされるアルキル基含有マグネシウム化合物が好適に用いられ、上記有機リチウム化合物としては、一般式(1.2)。

【0051】

【化9】

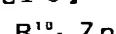


[1.2]

【0052】式(1.2)中、 R^{10} は前記式(1.0)における R^{10} と同じ意味を有する。ここで表わされるアルキル基含有リチウム化合物が好適なものとして用いられ、さらに、上記有機リチウム化合物としては、一般式(1.3)。

【0053】

【化10】



[1.3]

【0054】式(1.3)中、 R^{10} は前記式(1.0)における R^{10} と同じ意味を有する。ここで表わされるアルキル基含有亜鉛化合物が好適なものとして用いられる。こ

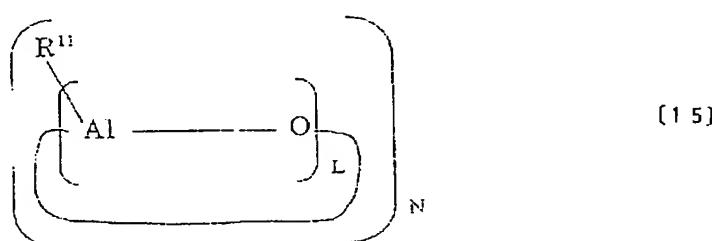
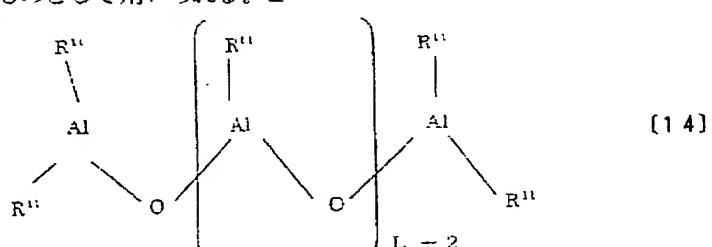
[1.0]

れら上記(c)成分の有機金属化合物の具体例としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリー-*n*-プロピルアルミニウム、トリーイソプロピルアルミニウム、トリー-*n*-ブチルアルミニウム、トリーイソブチルアルミニウム、トリー-*t*-ブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジ-*n*-プロピルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジ-*n*-ブチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジメチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド等の有機アルミニウム化合物、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジ-*n*-プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等の有機マグネシウム化合物、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、フェニルリチウム、シクロヘキシリチウムなどの有機リチウム化合物、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、エチル-*n*-プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛等の有機亜鉛化合物を挙げることができる。これら化合物の中ではトリアルキルアルミニウムが好適に用いられる。

【0055】また、この(c)成分として、下記の一般式(1.4)で表される直鎖状アルモキサンや、下記の一般式(1.5)で表される環状アルモキサン及びそれらの混合物を用いることができる。

【0056】

【化11】



【0057】〔式中、R¹¹は、それぞれ炭素数1～20のアルキル基を示し、それらは同じであっても異なっていてもよい。また、Lは2～40の整数、Nは1～50の整数である。〕

上記式〔14〕, 〔15〕におけるR¹¹が表わす炭素数1～20のアルキル基としては、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、さらにメチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、各種ブチル基などが好ましい。また、同式におけるLは、2～30であるものが好ましい。これらアルモキサンとしては、具体的には、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、イソブチルアルモキサンなどが挙げられる。

【0058】つぎに、この(c)成分を、他の触媒成分と接触処理する方法については、前記(b)成分のモンモリロナイトの有機シラン化合物による接触処理時の最終段階において接触させてもよいし、前記(a)成分、(b)成分とともに、オレフィン重合器に添加してもよい。また、予め、この(c)成分をオレフィン重合器に添加しておいてから、前記(a)成分と(b)成分からなる触媒をオレフィン重合器に添加する方法を採用してもよい。このように、(c)成分をオレフィン重合器に予め添加すると、重合系内に存在する不純物によるオレフィン重合の阻害作用を抑制することができる。

【0059】そして、この有機シラン化合物処理モンモリロナイトに、前記(a)成分の遷移金属成分を接触させる際には、有機シラン化合物処理モンモリロナイト1kgあたり、遷移金属成分中の金属原子のモル数において、0.0001～0.5、好ましくは0.001～0.2とするのが望ましい。この(a)成分の遷移金属成分の添加割合が、0.0001未満であると重合活性の向上効果が充分でなく、またこれが0.5を超えると、遷移金属あたりの重合活性が低下するようになるからである。

【0060】また、有機シラン化合物処理モンモリロナイトに、前記(c)成分の有機金属化合物を接触させる場合には、この有機シラン化合物処理モンモリロナイト1kgあたり、前記(c)成分の金属原子のモル数において、0.1~1000、好ましくは1~100とすればよい。この添加割合が0.1未満であると重合活性の向上効果が充分でなく、またこれを1000を超える量比としてもそれに見合う活性向上が得られることはないからである。また、この接触処理に際しては、これら両成分を有機溶媒、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエンキシレンなどに懸濁または溶解させて混合するとよい。

【0061】さらに、これら各触媒成分の接触に際し、あるいは接触後に、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリスチレンなどの重合体、またはシリカ、アルミナなどの無機酸化物の固体を共存させて接触操作を行ってよい。つぎに、本発明のオレフィン重合体の製造法は、上

記により製造したオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを単独重合または共重合させることにより、オレフィン系重合体を製造する方法である。本発明において重合または共重合に用いる単量体のオレフィンとしては、 α -オレフィンやジエン類、環状オレフィン類およびスチレン系化合物があり、また、スチレン系共重合体の製造に際して用いる共单量体としては、不飽和カルボン酸や、不飽和エステルなどの不飽和化合物を用いることができる。

【0062】そして、これら単量体や共単量体の具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、4-フェニル-1-ブテン、6-フェニル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、3-ジメチル-1-ペンテン、4-ジメチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、3、3-ジメチル-1-ペンテン、3、4-ジメチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等の α -オレフィン類、1、3-ブタジエン、1、4-ブタジエン、1、5-ヘキサジエン等のジエン類、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、2-フルオロプロペン、フルオロエチレン、1、1-ジフルオロエチレン、3-フルオロプロペン、トリフルオロエチレン、3、4-ジクロロ-1-ブテン等のハロゲン置換 α -オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-ブロピルノルボルネン、5、6-ジメチルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン等の環状オレフィン類が挙げられる。スチレン系単量体としては、スチレンの他に、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-ブロピルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-メチルスチレン、o-エチルスチレン、o-ブロピルスチレン、o-イソプロピルスチレン、m-メチルスチレン、m-エチルスチレン、m-イソプロピルスチレン、m-ブチルスチレン、メチルスチレン、2、4-ジメチルスチレン、2、5-ジメチルスチレン、3、5-ジメチルスチレン等のアルキルスチレン類、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン、更にはトリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸エステル、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0063】つぎに、これら単量体の重合反応は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、トルエン、シクロヘキサン等

の炭化水素や、液化 α -オレフィンなどの溶媒の存在下、あるいは無溶媒の条件下に行われる。温度は、-50°C~250°Cであり、圧力は特に制限されないが、好ましくは、常圧~2000 kgf/cm²の範囲である。また、重合系内に分子量調節剤として水素を存在させてもよい。

【0064】

【実施例】次に、実施例により、本発明を具体的に説明する。

【実施例1】

(1) 化学処理モンモリロナイトの調製

原料のモンモリロナイトとして、市販のNa-モンモリロナイト〔豊順洋行社製：ベンゲル〕を用いた。このモンモリロナイトの粉末2mgと、臭化カリウム200mgを秤量して、これらをめのう乳鉢に入れて粉碎・混合した。そして、得られた混合粉末を錠剤成形器により成形して、赤外線吸収スペクトル分析を行った。この結果得られた赤外線吸収スペクトルにつき、915cm⁻¹付近の特性ピークの吸収強度を940~860cm⁻¹をベースラインとして測定し、また、845cm⁻¹付近の特性ピークの吸収強度を860~820cm⁻¹をベースラインとして測定し、915cm⁻¹付近の特性ピークの吸収強度に対する845cm⁻¹付近の特性ピークの吸収強度の比（以下、相対強度という）を算出した。この結果、この原料モンモリロナイトの相対強度は、0.26であった。

【0065】つぎに、内容積500ミリリットルの三つ口フラスコに、塩化マグネシウム六水和物20gと蒸留水100ミリリットルを入れ、攪拌しながら、これに原料のNa-モンモリロナイト20gを徐々に添加した。添加後、このモンモリロナイトのスラリーを、90°Cにおいて30分間攪拌した。ついで、固体成分を取り出して水洗した。この操作をもう一度繰返して、塩化マグネシウム処理モンモリロナイトを得た。

【0066】つぎに、この塩化マグネシウム処理モンモリロナイトを乾燥後、6重量%濃度の塩酸水溶液160ミリリットル中に分散させて、還流下、2時間攪拌して、塩酸処理した。ついで、スラリーを沪過し、沪過物に1リットルの蒸留水を加えて、塩酸処理モンモリロナイトのスラリーを得た。つぎに、内容積1.5リットルの加圧沪過器を用いて、塩酸処理モンモリロナイトのスラリーを沪過した。ついで、得られた沪過物を、5リットルの水に分散して、孔径1ミクロンのメンブレンフィルターを装着してある内容積7.5リットルの加圧沪過器に供給し、空気圧を5kg/cm² (G) として、25時間で加圧沪過し、化学処理モンモリロナイト15gを得た。

【0067】ここで得られた化学処理モンモリロナイトから、1.0gを秤量し、これに、トライソブチルアルミニウムのトルエン溶液（濃度0.5モル/リットル）

25ミリリットルを添加し、100°Cにおいて、1時間攪拌した。そして、得られたスラリーをトルエンで洗浄した後、新しいトルエンを全量が50ミリリットルとなるように加えて、化学処理モンモリロナイトスラリーを得た。

(2) オレフィン重合用触媒の製造

シェレンク管に、上記（1）で得られた化学処理モンモリロナイトスラリーを5ミリリットル秤量し、これに、遷移金属化合物としてジシクロペニタジエニルジルコニウムジクロリドの濃度10マイクロモル/ミリリットルのトルエン溶液1ミリリットルを添加し、室温において、30分間攪拌し、オレフィン重合用触媒を製造した。

【0068】(3) エチレンの重合

内容積1.6リットルのオートクレーブに、トルエン400ミリリットルおよびトライソブチルアルミニウム0.5ミリモルと、上記（2）で得られた触媒溶液（0.1gのモンモリロナイトを含有）を順次投入し、70°Cに昇温した。ついで、オートクレーブ内の温度を70°Cに5分間保持した後、エチレンが5kg/cm² (G) の圧力を維持できるように連続的に供給しながら、30分間重合を行った後、メタノールを加えて重合を停止した。この重合反応で得られたポリエチレンは、沪過分離した後、減圧下、90°Cで12時間乾燥した。ここで得られたポリエチレンの収量は、88.5gであった。したがって、この触媒あたりの重合活性は、1770g/g-触媒/時間であった。また、この触媒中のジルコニウム金属あたりの重合活性は、195kg/g-Zr/時間であった。

【0069】(比較例1)

(1) 化学処理粘土の調製

原料のモンモリロナイト成分として、市販のモンモリロナイト〔豊順洋行社製：ベントナイトW〕を用いた。このベントナイトWは、赤外線吸収スペクトル分析を行った結果から算出した相対強度の値は、0.49であった。つぎに、この原料のモンモリロナイトとして、実施例1で用いたNa-モンモリロナイト〔豊順洋行社製：ベンゲル〕に代えて、上記ベントナイトWを用いた他は、実施例1の（1）と同様にして、化学処理モンモリロナイトスラリーを得た。

(2) オレフィン重合用触媒の製造

上記（1）で得られた化学処理モンモリロナイトスラリーを触媒成分として用いた他は、実施例1の（2）と同様に、オレフィン重合用触媒を製造した。

(3) エチレンの重合

上記（2）で得られたオレフィン重合用触媒を用いた他は、実施例1の（3）と同様にして、ポリエチレン53.0gを得た。したがって、この触媒あたりの重合活性は、1060g/g-触媒/時間であった。また、この触媒中のジルコニウム金属あたりの重合活性は、11

6.1kg/m²を2時間であった。

【0070】 (1) 比較例2

(1) 有機シラン化合物処理モンモリロナイトの調製
内容積2リットルのオートクレーブに、蒸留水1000ミリリットルを入れ、攪拌しながら、これに実施例1と同じ原料のモンモリロナイト(豊順洋行社製；ベンゲル-2.5)を最初に添加した。添加後、このモンモリロナイトに、(1)のイド水溶液を、室温において2時間攪拌した。次に、有機シラン化合物としてフェネチルメチルシリコンオキシド1ミリリットルを、モンモリロナイトのコロイド水溶液に徐々に添加した。つぎに、室温において1時間攪拌した後、100°Cに昇温して、同温度において1時間攪拌を続けた。ここでの攪拌により、モンモリロナイトのコロイド水溶液はスラリー化した。得られたスラリーを、常温を加圧器(空気圧1kg/cm²(G))により、20分間で沪過した。得られた沪過物は、室温で減圧下に8時間乾燥して、有機シラン化合物処理モンモリロナイトを得た。ここで得られた有機シラン化合物処理モンモリロナイト1gをトルエン25ミリリットルに懸滴し、これに、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(濃度0.5モル/リットル)25ミリリットルを添加し、100°Cにおいて、1時間攪拌した。そして、得られたスラリーをトルエンで洗浄した後、新しいトルエンを全量がう0ミリリットルとなるように加えて、有機シラン化合物処理モンモリロナイトスラリーを得た。

【0071】 (2) プロピレンの重合

内容積1.6リットルのオートクレーブに、トルエン400ミリリットルおよびトリイソブチルアルミニウム2.0ミリモルを順に投入し、70°Cに昇温した。ついで、これに、上記(1)で得られた有機シラン化合物処理モンモリロナイトスラリー5ミリリットル(0.1gのモンモリロナイトを含む)および遷移金属化合物としてジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルイソデニル)ジルコニウムジクロリドの濃度10マイクロモル/ミリリットルのトルエン溶液1ミリリットルを添加した。

【0072】について、オートクレーブ内の温度を70°Cに5分間保持した後、プロピレンが5kg/cm²(G)の圧力を維持できるように連続的に供給したところ、プロピレンの重合熱により激しい発熱が生じたため、プロピレンの重合開始から5分間後にメタノールを添加して重合反応を停止した。このようにして得られた重合体は、沪過分離した後、90°Cにおいて、減圧下に1.2時間乾燥した。この結果、ポリプロピレン32.2gが得られた。したがって、この触媒あたりの重合活性は、3900g/g-触媒/時間であった。また、この触媒中のジルコニウム金属あたりの重合活性は、4250kg/g-Zr/時間であった。

【0073】 (比較例2)

(1) 有機シラン化合物処理モンモリロナイトの調製
原料のモンモリロナイトとして、市販のモンモリロナイト(クニミネ工業社製：クニピアF)を用いた。このクニピアFは、赤外線吸収スペクトル分析を行った結果から算出した相対強度の値は0.52であった。つぎに、この原料のモンモリロナイトとして、実施例1で用いたモンモリロナイトに代えて、上記クニピアFを用いた他は、実施例2の(1)と同様にして、有機シラン化合物処理モンモリロナイトスラリーを得た。

(2) プロピレンの重合

上記(1)で得られた有機シラン化合物処理モンモリロナイトスラリーを用い、かつ重合時間を20分間とした他は、実施例2の(2)と同様にして、ポリプロピレン23.1gを得た。したがって、この触媒あたりの重合活性は、690g/g-触媒/時間であった。また、この触媒中のジルコニウム金属あたりの重合活性は、760kg/g-Zr/時間であった。

【0074】 (実施例3)

(1) 有機シラン化合物処理モンモリロナイトの調製
原料のモンモリロナイトとして、市販のモンモリロナイト(土屋カオリン工業社製：工業用ベントナイト250M)を用いた。このベントナイト250Mは、赤外線吸収スペクトル分析を行った結果から算出した相対強度の値は、0.15であった。つぎに、原料のモンモリロナイトとして、実施例2で用いたモンモリロナイトに代えて、ベントナイト250Mを用いた他は、実施例2の(1)と同様にして、有機シラン化合物処理モンモリロナイトのスラリーを得た。

(2) プロピレンの重合

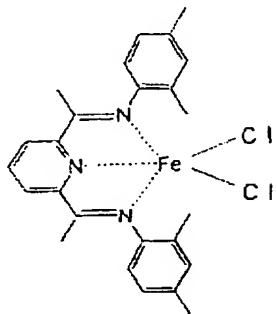
上記(1)で得られたオレフィン重合用触媒を用い、重合時間を20分間とした他は、実施例2の(2)と同様にして、ポリプロピレン48.8gを得た。したがって、この触媒あたりの重合活性は、1460g/g-触媒/時間であった。また、この触媒中のジルコニウム金属あたりの重合活性は、1600kg/g-Zr/時間であった。

【0075】 (実施例4)

(1) 遷移金属触媒成分の調製
遷移金属化合物として、下記、

【0076】

【化12】



【0077】で表される化合物の濃度1.0マイクロモル・ミリリットルのトルエン溶液1.0ミリリットルを、実施例1の(1)で得られた有機シラン化合物処理モンモリロナイトスラリー5.0ミリリットルに添加し、室温において0.5時間攪拌した。このようにして、遷移金属触媒成分7.0ミリリットルを得た。

(2) エチレンオリゴマーの製造

内槽1.6リットルのオートクレーブに、トルエン4.00ミリリットルと、トリイソブチルアルミニウムの1.0ミリモル・ミリリットル濃度のトルエン溶液1.0ミリリットルを入れ、50°Cに昇温した。

【0078】ついで、これに上記(1)で調製した遷移

金属触媒成分7.0ミリリットルを加え、さらに、エチレンをその圧力が8kg/cm² (G)を維持できるように連続的に供給しながら、30分間にわたり、エチレンの低重合を行った。その後、オートクレーブを冷却水により急冷し、ついでエチレンを脱圧して反応を停止し、脱圧から5分間後にオートクレーブの内容物を取り出した。得られた反応生成物は、135.0gであった。ここで得られた生成物中のトルエンに可溶な炭素数4~18のα-オレフィンは、116.2gであった。また、この触媒の活性は、上記遷移金属触媒成分中の鉄金属の単位重量あたりのオリゴマー化活性が、2080kg/g-Fee/時間であった。

【0079】

【発明の効果】本発明のオレフィン重合用触媒は、短時間で調製することができ、また重合活性が高いことから、生産性よく高品質のポリオレフィンおよびオレフィンオリゴマーを製造することができる。

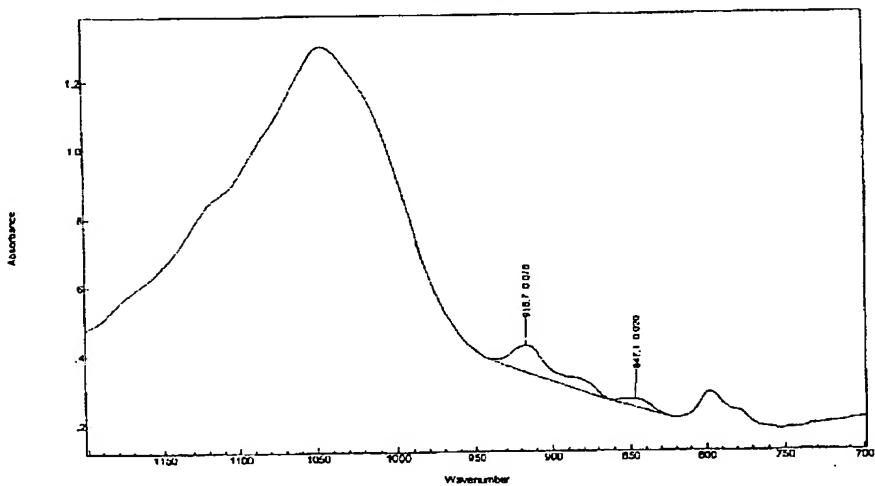
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で用いたモンモリロナイトの赤外線吸収スペクトル図である。

【図2】比較例2で用いたモンモリロナイトの赤外線吸収スペクトル図である。

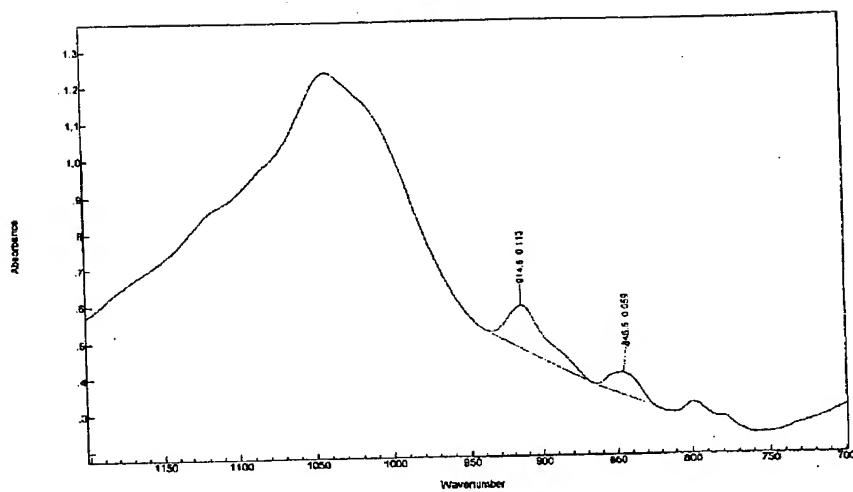
【図1】

第1図



【図2】

第2図



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J015 EA10
4J028 AA01A AB01A AC01A AC09A
AC10A AC27A AC28A AC46A
AC47A AC48A BA00A BA01B
BB00A BB01B BC01B BC04B
BC15B BC16B BC17B BC24B
BC25B CA30C EA01 EB02
EB04 EB05 EB07 EB08 EB09
EB12 EB18 EB21 EB22 EC01
EC02 FA02 FA04
4J100 AA02P AA03P AA04P AA07P
AA09P AA15P AA16P AA18P
AA19P AA20P AA21P AB01P
AB02P AB04P AB07P AB08P
AB09P AB10P AB16P AC02P
AC22P AC25P AC26P AC27P
AR04P AR05P AR11P AS02P
AS11P BA05P BA20P BA72P
CA01 CA04 DA01 FA08 FA10